

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2000年12月21日 (21.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/77294 A1

- (51) 国際特許分類: D21C 3/00 社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03834
- (22) 国際出願日: 2000年6月13日 (13.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/169002 1999年6月15日 (15.06.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎化成工業株式会社 (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD.) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本橋3丁目8番2号 Tokyo (JP). 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP). 旭硝子株式会
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安藤達也 (ANDOH, Tatsuya) [JP/JP]. 田中潤治 (TANAKA, Junji) [JP/JP]. 住野寿彦 (SUMINO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒210-0865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町1番2号 川崎化成工業株式会社内 Kanagawa (JP). 渡部啓吾 (WATANABE, Keigo) [JP/JP]; 〒740-0003 山口県岩国市飯田町2-8-1 日本製紙株式会社 岩国技術研究所内 Yamaguchi (JP). 中尾 真 (NAKAO, Makoto) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: DIGESTING LIQUOR FOR PULP AND METHOD FOR PRODUCING PULP

(54) 発明の名称: パルプ蒸解液およびパルプ製造方法

(57) Abstract: A digesting liquor for pulp, characterized in that when a standard chip is digested with the digesting liquor under a temperature profile predetermined for a standard digesting liquor at a liquor ratio of 3.0 L/kg (based on absolutely dried chip) to produce a pulp having a kappa value of 18, the standard chip being a wood chip providing a pulp having a kappa value of 18 in a yield of 50 to 51 % by using a standard digesting liquor having a specific composition under the same conditions and at the same liquor ratio as described above, an increase in yield by 3.5 % or more and a decrease in the ratio of addition of an active alkali to a pulp by 2 % or more are achieved; and a method for producing a pulp using the digesting liquor. The digesting liquor can be used for improving the relationship between a kappa value and a pulp yield, and also for reducing the amount of chemicals to be used and reducing the load on a boiler for recovery.

(57) 要約:

所定の標準蒸解液および液比: 3.0 L/kg (絶乾チップ当り) で所定の条件下で蒸解したとき、パルプのカッパー価18のときのパルプ収率が50~51%となるパルプが得られる木材チップを標準チップとして、この標準チップを用い、同一液比で同一昇温プロファイルにおいて昇温して、カッパー価が18のパルプを得るとき、パルプ収率を3.5%以上上昇させ、対チップ活性アルカリ添加率を2%以上低下させるパルプ蒸解液およびパルプ製造方法。低カッパー価とパルプ収率の関係を改善し、併せて薬液使用量の削減、回収ボイラーの負荷低減が達成される。



WO 00/77294 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

パルプ蒸解液およびパルプ製造方法

技術分野

本発明は、リグノセルロース材料を蒸解する効果的なパルプ蒸解液およびパルプ製造方法に関し、特に、少ない薬液添加量でパルプ収率を向上させることのできる新規、有用なパルプ蒸解液およびこのパルプ蒸解液を用いるパルプ製造方法に関する。

背景技術

これまでに工業的に実施されている化学パルプの主な製造法は、木材チップのリグノセルロース材料のアルカリ性蒸解法であり、このうち、水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムが主成分のアルカリ性蒸解液を用いるクラフト法が多く利用されている。このようなクラフト蒸解法にキノン化合物を存在させて蒸解するキノン蒸解法も広く知られている。キノン蒸解法によれば、パルプの同一カップー価で比較した場合、パルプ収率が増加するとともに、用いられる蒸解液（使用薬液）量が減少することも知られている。

すなわち、キノン化合物が木材チップ中のセルロースおよびヘミセルロースの末端アルデヒド基を酸化し安定化させることにより、セルロースおよびヘミセルロース溶出反応であるピーリング反応を抑える。一方、それ自体は還元されてヒドロキノン型となったキノン化合物はリグニンに作用し、リグニンを還元溶出させ、それ自体は酸化されてキノン型になる。このように、キノン化合物はそれ自体の酸化還元サイクルを通じてセルロースおよびヘミセルロースを安定化させ、脱リグニンを促進させることにより、パルプの同一カップー価で比較した場合、パルプ収率が向上すると同時に、蒸解で必要な活性アルカリ量を減少させるという効果をもたらす。

一方、パルプ収率の向上技術として多硫化物（ポリサルファイド）蒸解法も広く知られている。多硫化物蒸解法とはクラフトパルプ蒸解に用いられる白液を酸化し、成分中の硫化物イオンを一部多硫化物イオンに変化させた蒸解液を用いる蒸解法である。このような多硫化物蒸解法によれば、セルロースおよびヘミセルロースの末端アル

デヒド基が多硫化物イオンにより酸化され安定化されることにより、パルプ収率の向上をもたらす。

さらに、上記の蒸解方法を組み合わせたいわゆるPS（ポリサルファイド）ーキノ蒸解法も知られている。この蒸解方法では上記で述べた効果が相乗的に現れるといわれている。つまり、PSーキノ蒸解法の効果として、同一カップー価でのパルプ収率を向上させ、使用薬液量を減少させる。両効果により、同じ量の未晒しパルプ量を得るならば、使用薬液量が少なくて済むので回収ボイラーの負荷が減り、またカップー価が小さくなるので後の漂白工程の負荷が減る等の効果がある。

しかし、このようなパルプ蒸解法においては、パルプ工場内の薬液回収バランスを崩すことなく、更にパルプ収率を向上させ、また薬液使用量の削減を達成できるパルプ蒸解液が望まれ、また、回収ボイラーの負荷を低減させることも望まれている。

パルプ蒸解液の改良によるパルプ収率等の効果は、用いる木材チップによりその現れ方に差があるので、標準となる木材チップを定めて検討するのが好ましい。そこで、木材チップとして学名：Fagus Crenata Blumeから選ばれるチップを選択し、通常のクラフトパルプ（KP）蒸解を行った場合と比較して述べる。たとえば、前述したキノ蒸解法の場合、得られた同一カップー価のパルプで比較してパルプ収率が絶乾チップに対して約1%増加するとともに、用いられる蒸解液（使用薬液）量が活性アルカリ（Na₂O換算）として絶乾チップに対して約1%減少する。

また、前述した多硫化物蒸解法の場合、得られた同一カップー価のパルプと比較してパルプ収率が絶乾チップに対して約1%増加するが、用いられる蒸解液（使用薬液）量も活性アルカリ（Na₂O換算）として絶乾チップに対して約1%増加してしまう。更に、PS（ポリサルファイド）ーキノ蒸解法の場合、それぞれの効果が相乗的に現れるといわれているが、最も大きな効果が得られたとしても、得られた同一カップー価のパルプで比較してパルプ収率が絶乾チップに対して最大で3%増加し、用いられる蒸解液（使用薬液）量が活性アルカリ（Na₂O換算）として絶乾チップに対して最大1.5%減少するにすぎなかった。実験室レベルでの蒸解実験であれば、パルプ収率の向上と薬液使用量の削減効果が共に大きい蒸解液が調製可能であるが、パルプ工場でそのような蒸解液を用いるには、工場内の薬品バラ

ンスを崩さないことが使用の前提となるので、従来、パルプ収率が3.5%以上増加し、活性アルカリが2%以上減少するような蒸解液は得られていない。

そこで、本発明は、少ない薬液添加量でパルプ収率を向上させ、回収ボイラーの負荷を低減させることができる新規、有用なパルプ蒸解液およびこのパルプ蒸解液を用いるパルプ製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、カップー価が10～45のパルプを生産する蒸解法のうち、絶乾チップに対する液比が1.5～5.0 L/kgであり、最高温度が140～180℃であり、チップが最高温度に達するまでの時間が5分以上である蒸解法に適用される蒸解液であって、以下の標準蒸解液および液比：3.0 L/kg（絶乾チップ当り。なお、Lはリットルを表す、本明細書中同じ）で所定の条件下で蒸解したとき、パルプのカップー価18の時のパルプ収率が50～51%となるパルプが得られる木材チップ（学名：Fagus Crenata Blumeから選ばれるチップ）を標準チップとして、この標準チップを用い、同一液比で同一昇温プロファイルにおいて昇温して、カップー価が18のパルプを得るとき、パルプ収率を3.5%以上上昇させ、対チップ活性アルカリ添加率を2%以上低下させる蒸解液であることを特徴とするパルプ蒸解液を提供する。この発明を以下第一発明という。

標準蒸解液組成：NaOH 70 g/L (Na₂O換算)

Na₂S 30 g/L (Na₂O換算)

Na₂CO₃ 15 g/L (Na₂O換算)

また、本発明は、少なくとも多硫化物イオンを含有する白液又は緑液のうち、多硫化物イオンを構成する多硫化硫黄濃度が6 g/L以上で、絶乾チップ当り0.01～1.5重量%のキノン化合物を含有することを特徴とする蒸解液を提供する。この発明を以下第二発明という。

発明を実施するための最良の形態

本発明のパルプ蒸解液によれば、蒸解で得られるパルプを同じカップー価で比較したとき、収率の向上効果と活性アルカリ使用量の低下効果が達成される。従って回収

ボイラーの負荷を低減でき、蒸解時間も短縮される。本発明は現行のすべてのパルプ蒸解システムに適用することができる。

第一発明は、カップー価が10～45のパルプを生産する蒸解法のうち、絶乾チップに対する液比が1.5～5.0 L/kgであり、最高温度が140～180℃であり、チップが最高温度に達するまでの時間が5分以上である蒸解法に適用されるパルプ蒸解液である。そして、ある蒸解条件下で比較した時に所定の効果を有するようなパルプ蒸解液として規定される。すなわち、リグノセルロース材料として、学名：Fagus Crenata Blumeから選ばれるチップを、NaOH：70 g/L、Na₂S：30 g/L、Na₂CO₃：15 g/L（Na₂O換算）の組成の蒸解液に必要な応じて蒸留水を加え、液比：3.0 L/kg（絶乾チップ当り）で所定の条件下で蒸解し、得られるパルプのカップー価が18になるような昇温プロファイル、例えば、室温から160℃まで60分で昇温して、160℃で41分間維持する条件で蒸解を行う。その時のパルプ収率が絶乾チップに対して50～51%となるようなパルプを得ることができる木材チップを標準チップとする。

そして、この同一素材で同一形状の同じ標準チップを用い、必要な応じて蒸留水を加えて同一液比とし、同一昇温プロファイルにて昇温し、蒸解液の浸透条件、例えば、チップの形状、大きさ等が同一の条件において蒸解を行い、カップー価18のパルプを得るようにする。具体的には蒸解液の添加量を加減して蒸解を行う。その結果得られたカップー価18のパルプの収率を絶乾チップに対して3.5%以上上昇させ、絶乾チップ当りの活性アルカリ添加率をチップ重量に対して2%以上低下させることができるパルプ蒸解液である。

すなわち、本発明に従う蒸解液によれば、木材チップとして学名：Fagus Crenata Blumeから選ばれるチップを選択した場合に、通常のクラフトパルプ（KP）蒸解を行った場合と比較して、パルプ収率を3.5%以上向上させるという、これまでにない大きな効果と、薬液使用量の減少が活性アルカリ添加率として2%以上という大きな効果が同時に、初めて達成される。なお、第一発明において、このようにパルプ蒸解液を規定する際に使用する蒸解釜は、静止釜よりは回転可能な蒸解釜であるのが好ましい。

第一発明のパルプ蒸解液を用いて、実際に、蒸解の原料となる種々のチップを蒸解した場合、チップの種類、性状によりパルプ蒸解液の効果は大きくなったり、小さくなったりするが、通常行われているKP蒸解の条件で本発明のパルプ蒸解液を用いれば、これまで以上に、収率は必ず向上し、活性アルカリの添加率は必ず減少する。

第一発明のパルプ蒸解液は、白液と同様、水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムを含有するが、多硫化物イオンを含有することが好ましい。ここで、多硫化物イオンとは一般式 S_x^{2-} で表され単に多硫化物ともいう。多硫化硫黄とは多硫化物イオン中酸化数が0の硫黄で S_x^{2-} 中 $(x-1)$ 個分の硫黄をいう。また、 Na_2S 態硫黄とは多硫化物イオン中酸化数-IIの硫黄(S_x^{2-} 中1個分の硫黄)と硫化物イオンの総称とする。活性アルカリ(以下適宜「AA」とも記載する)とは $NaOH + Na_2S$ を Na_2O 濃度に換算したものである。

第一発明のパルプ蒸解液は、好ましくは多硫化物イオンを含有することが好ましいが、この多硫化物イオンを含有するパルプ蒸解液の製造方法としては、例えば空気酸化法や電解法が挙げられる。空気酸化法は特開昭61-259754号公報、特開昭53-92981号公報にも記載されているように、活性炭触媒の存在下、白液等の硫化ナトリウムを含有する液を空気と接触させ、硫化物イオンを酸化させて多硫化物イオンを生成させるものである。しかし、この方法では必然的にチオ硫酸イオンが副生し、多硫化物イオンを構成する多硫化硫黄濃度を大きくすることは比較的困難である。このため、本発明においては、空気酸化法で製造してもよいが、好ましくは電解法が用いられる。

第一発明のパルプ蒸解液は6 g/L以上の多硫化硫黄濃度を含有することが好ましい。このように多硫化硫黄濃度を高くすることにより、セルロースの安定化をより促進させ、パルプ収率をより向上させることができる。多硫化硫黄濃度が6 g/Lに満たないとパルプ収率の向上効果が小さくなるおそれがある。より好ましくは8 g/L以上である。

多硫化物イオンを含むパルプ蒸解液の製造方法の一つである電解法は、多硫化硫黄濃度が8 g/L以上含有する蒸解液を製造する方法として特に好ましい。このような電解法としては、例えば本発明者らが先に開発したPCT/JP97/01456、特願平10-166374号、特願平11-51016号、特願平11-510

33号等の電解法を適用することができる。電解法によれば、空気酸化法のように高濃度の多硫化硫黄濃度を製造するために反応率を上げると、選択率が低下して蒸解には無効なチオ硫酸イオンが多く生成することなく、従来の方法に比べて高い選択率で高濃度の多硫化硫黄および Na_2S 態硫黄を含む蒸解液を製造することができる。

それら電解法では、例えば陽極を備えた陽極室と陰極を備えた陰極室とそれら2つの部屋を区画する隔膜を有する電解槽の陽極室に硫化物イオンを含有する溶液、例えば白液や緑液を導入して電解酸化することにより多硫化物イオンを含む蒸解液が得られる。陽極としては耐アルカリ性と耐酸化性を有することが必要で、例えば非金属では炭素材料、金属ではニッケル、コバルト、チタン等の卑金属やそれらの合金および酸化物、あるいは白金、金、ロジウム等の貴金属やそれらの合金および酸化物等を用いることができる。陽極の構造は物理的に3次元網目構造を有する多孔性構造が好ましい。

陰極としては、耐アルカリ性の材料が好ましく、ニッケル、ラネーニッケル、硫化ニッケル、鋼、ステンレス鋼などを用いることができる。形状は平板またはメッシュ状の形状のものを、一つまたは複数を多層構成にして用いる。線状の電極を複合した3次元電極を用いることもできる。

陽極室と陰極室とを隔てる膜としては、カチオン交換膜を用いるのが好ましい。カチオン交換膜は、陽極室から陰極室へはカチオンを導くが、硫化物イオンおよび多硫化物イオンの移動を妨げる。カチオン交換膜として、炭化水素系またはフッ素系の高分子に、スルホン酸基、カルボン酸基などのカチオン交換基が導入された高分子膜が好ましい。また、耐アルカリ性などの面で問題がなければ、バイポーラ膜、アニオン交換膜などを使用することもできる。このような電解槽の陽極室内で、白液または緑液の硫化物イオンの一部を酸化して多硫化物イオンを生成させ、蒸解工程に供する。

第一発明のバルブ蒸解液では、多硫化物イオンを含む場合、 Na_2S 態硫黄濃度が Na_2O 換算で 9 g/L 以上残存していることが好ましい。この濃度が 9 g/L に満たないと多硫化物イオンが不安定になり、蒸解により得られるバルブのカッパー価が上昇したり、バルブ収率が低下するおそれがある。

第一発明の蒸解液はキノン化合物を含有することが好ましい。キノン化合物としては、具体的には、9, 10-アントラキノ、2-メチル-9, 10-アントラキノ

ン、2-エチル-9, 10-アントラキノン等のアルキルアントラキノン、1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9, 10-アントラキノン、1, 4-ジヒドロ-9, 10-アントラキノン、2-(9, 10-アントラキノイル)-1-エタンスルホン酸、9, 10-アントラキノ-2-スルホン酸、アミノ-9, 10-アントラキノン等のキノン化合物、およびこれらの還元体（ジヒドロ体またはジヒドロ体のナトリウム塩）があげられる。

これらのキノン化合物を蒸解液に蒸解以前または蒸解直前に添加することにより、第一発明のバルブ蒸解液として好ましい蒸解液となるが、添加する状態は酸化型であるキノン体でも還元型であるヒドロキノン体でもどちらでもよい。また、添加後の状態もそのどちらでもよい。例えば、1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9, 10-アントラキノンはアルカリ性の蒸解液中では1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンジナトリウム塩になっている。

第一発明のバルブ蒸解液に、好ましくは含まれるキノン化合物は、絶乾チップ当り0.01~1.5重量%になるように蒸解液に存在することが好ましい。より好ましくは0.02~0.06重量%である。キノン化合物の存在量が絶乾チップ当り0.01重量%未満であれば、存在量が少なすぎて蒸解後バルブのカッパー価やAA使用量が低減されず、カッパー価とAA添加率およびバルブ収率の関係が改善されない。また、キノン化合物を1.5重量%を超えた量でも、それ以上の蒸解後バルブのカッパー価やAA使用量の低減およびカッパー価とバルブ収率およびAA使用量の関係の改善は認められない。

第二発明のバルブ蒸解液は、少なくとも多硫化物イオンを含有する白液又は緑液のうち、多硫化物イオンを構成する多硫化硫黄濃度が6 g/L以上で、絶乾チップ当り0.01~1.5重量%のキノン化合物を含有している。この蒸解液に含まれる多硫化物イオンの製造法は、第一発明の蒸解液の場合と同様に、空気酸化法で製造してもよいが、多硫化物イオンを構成する多硫化硫黄濃度が6 g/L以上の蒸解液は、好ましくは電解法で製造される。電解法は前述のとおり実施することができる。多硫化硫黄濃度を高くすることにより、セルロースの安定化をより促進させ、バルブ収率をより向上させることができる。多硫化硫黄濃度が6 g/Lに満たないとバルブ収率の向上効果が小さくなるおそれがある。より好ましくは8 g/L以上である。

また、第二発明のパルプ蒸解液には、キノン化合物が絶乾チップ当り 0.01～1.5 重量%になるように存在する。より好ましくは 0.02～0.06 重量%である。キノン化合物の存在量が絶乾チップ当り 0.01 重量%未満であれば、存在量が少なすぎて蒸解後パルプのカッパー価や AA 使用量が低減されず、カッパー価と AA 添加率およびパルプ収率の関係が改善されない。また、キノン化合物が 1.5 重量%を超えた存在量でも、それ以上の蒸解後パルプカッパー価や AA 使用量の低減およびカッパー価とパルプ収率および AA 使用量の関係の改善は認められない。キノン化合物の具体例や存在形態については前述第一発明の場合と同様である。

第二発明のパルプ蒸解液においても、第一発明と同様に、 Na_2S 態硫黄濃度が Na_2O 換算で 9 g/L 以上残存していることが好ましい。この濃度が 9 g/L に満たないと多硫化物イオンが不安定になり、蒸解により得られるパルプのカッパー価が上昇したり、パルプ収率が低下するおそれがある。

第一および第二の発明において、キノン化合物の添加時期は、蒸解前または蒸解途中に一括添加する方法、あるいは段階的に分割して添加する方法のいずれでも有効である。ただし、キノン化合物を含む蒸解液がチップ内に十分浸透するように添加するのが好ましい。本発明の蒸解液を用い、回分式蒸解釜を用いて蒸解を行う際の液比は、絶乾チップ当り 2.0～5.0 L/kg になるようにするのが好ましい。より好ましくは 2.5～4.0 L/kg である。液比が 2.0 L/kg 未満であると、蒸解液がチップに十分に浸透しないことによる蒸解効果の低下のおそれがあるので好ましくない。液比が 5.0 L/kg を超えると使用薬液量削減効果が低下するので好ましくない。

連続式蒸解釜を用いて蒸解を行う際には、液比は絶乾チップ当り 1.5～5.0 L/kg になるようにするのが好ましい。より好ましくは 2.0～3.5 L/kg である。液比が 1.5 L/kg 未満であると、浸透段に気相部が生じ、蒸解効果が低下するおそれがあるので好ましくない。液比が 5.0 L/kg を超えると、使用薬液量削減効果が低下するので好ましくない。また、特にリグノセルロース材料に針葉樹チップを用いる場合は 1.5～3.5 L/kg、広葉樹チップを用いる場合は 2.5～5.0 L/kg であるとより好ましい。液比が 1.5 L/kg 未満であると、アルカリ性蒸解液がチップに十分に浸透しないことによる蒸解効果が低下するおそれがあるの

で好ましくない。ここで液比とは、回分式蒸解釜の場合には絶乾チップ重量当りの液量のことをいうが、連続式蒸解釜においては、単位時間当りの釜への絶乾チップ流入重量と釜への液体の容積流入量の比をいう。

パルプ蒸解で通常用いられる白液の組成は、現在行われているクラフトパルプ蒸解に用いられている白液の場合、通常、アルカリ金属イオンとして $2\sim 6\text{ mol/L}$ を含有し、そのうちの90%以上はナトリウムイオンであり、残りはほぼカリウムイオンである。またアニオンは、水酸化物イオン、硫化物イオン、炭酸イオンを主成分とし、硫化物イオン濃度は通常 $0.5\sim 0.8\text{ mol/L}$ であり、他に硫酸イオン、チオ硫酸イオン、塩素イオン、亜硫酸イオンを含む。更にカルシウム、ケイ素、アルミ、リン、マグネシウム、銅、マンガン、鉄のような微量成分を含む。緑液の組成は基本的に白液と同じである。ただし、白液は硫化ナトリウムと水酸化ナトリウムが主成分であるのに対して、緑液は硫化ナトリウムと炭酸ナトリウムが主成分である。

本発明のパルプ蒸解液によれば、リグノセルロース材料である針葉樹または広葉樹の何れの樹種でも良好な蒸解効果が得られる。例えば、針葉樹としては *Cryptomeria* (スギ)、*Picea* (エゾマツ、トウヒ、オウシュウトウヒ、シトカトウヒ等)、*Pinus* (ラジアータマツ、アカマツ、クロマツ等)、*Thuja* (ベイスギ、ネズコ等)、*Tsuga* (ツガ、ベイツガ等)、広葉樹では *Eucalyptus* (ユーカリ類)、*Fagus* (ブナ類)、*Quercus* (ナラ、カシ等)、*Acacia* (アカシア類) 等があげられる。

実施例

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されないことはもちろんである。試験法は下記のとおりである。

〈試験法〉

得られた未晒しパルプのパルプ収率としては、単繊維化していない粕を除去した精選パルプの収率を測定した。未晒しパルプのカッパー価は、TAPPI試験法T236 h m-85に従って行った。アルカリ性蒸解液中のチオ硫酸ナトリウム、 Na_2S 態硫黄および硫黄換算での多硫化硫黄濃度の定量は特開平7-92148号公報に記載された方法に基づいて行った。

〈比較例 1〉

オイルバス内で回転可能な蒸解釜を用い、学名：Fagus Crenata Blume から選ばれた 30 年生前後のチップのうち、9/8 インチ径丸穴篩を通過し 3/16 インチ径丸穴篩を通過しないチップを用い、水酸化ナトリウム 70 g/L および硫化ナトリウム 30 g/L、炭酸ナトリウム 15 g/L（いずれも Na_2O 換算）のモデル白液を調製し、活性アルカリ添加率を 14、16、18 重量%（対絶乾チップ； Na_2O 換算）の割合で添加し、液比を絶乾パルプ重量に対してチップ持ち込み水分を合わせて 3.0 kg/L になるように蒸解液と水を加えた。室温から 160℃まで 60 分で昇温し、160℃で 41 分間維持した。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA 添加率%	銅価	パルプ収率%
14	29.6	53.3
16	20.4	51.7
16	19.6	50.7
18	16.2	49.1
18	16.1	49.8

これらのデータから、銅価 18 でのパルプ収率は 50.3%、AA 添加率は 17.0% であった。

〈比較例 2〉

比較例 1 と同様のチップを用い、蒸解液は比較例 1 の組成のモデル白液を活性炭触媒で空気酸化した多硫化物溶液を想定し、反応率 60%、選択率 63% を仮定し、水酸化ナトリウム 70 g/L、 Na_2S 態イオン 12.0 g/L、炭酸ナトリウム 15 g/L およびチオ硫酸ナトリウム 3.3 g/L（いずれも Na_2O 換算）、多硫化硫黄 5.9 g/L（硫黄換算）のモデル多硫化物蒸解液を調製した。酸化する前の白液に換算した活性アルカリ添加率を 15 重量%、17 重量%、19 重量%（対絶乾チップ； Na_2O 換算）の割合で添加し、比較例 1 と同様に、液比を絶乾パルプ重量に対してチップ持ち込み水分を合わせて 3.0 kg/L になるように蒸解液と水を加えた。比較例 1 と同様の温度条件で蒸解を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA添加率%	銅価	パルプ収率%
15	26.7	54.1
17	19.5	52.1
19	15.8	49.7

これらのデータから、銅価18でのパルプ収率は51.0%、AA添加率は17.9%であった。

〈比較例3〉

比較例1と同様のチップを用い、蒸解液は以下の構成の電解槽で以下の条件で製造した。

アノード集積体にニッケル板、アノードにニッケル発泡体（100mm×20mm×4mm、網目の平均孔径0.51mm、アノード室体積当りのアノード表面積：5600m²/m³、隔膜面積に対する表面積：28m²/m²）、カソードとして鉄のエキспанジョンメタル、隔膜としてフッ素樹脂系カチオン交換膜とからなる2室型の電解槽を組み立てた。アノード室は高さ100mm、幅20mm、厚み4mmであり、カソード室は高さ100mm、幅20mm、厚み5mmで、隔膜の有効面積は20cm²であった。比較例1で使用した白液を用い、アノード液線速度：4cm/sec、電流密度：6kA/m²、電解温度：90℃にて循環電解を行い、硫化ナトリウムの反応率：55%、選択率：95%で次の組成の多硫化物蒸解液を得た。

水酸化ナトリウム	: 70 g/L (Na ₂ O換算)
Na ₂ S 態硫黄	: 13.5 g/L (Na ₂ O換算)
炭酸ナトリウム	: 15 g/L (Na ₂ O換算)
チオ硫酸ナトリウム	: 0.8 g/L (Na ₂ O換算)
多硫化硫黄	: 8.1 g/L (硫黄換算)

活性アルカリ添加率を15重量%、17重量%、19重量%（対絶乾チップ；Na₂O換算）の割合で蒸解液を添加し、比較例1と同様に、液比を絶乾パルプ重量に対してチップ持ち込み水分を合わせて3.0kg/Lになるように蒸解液と水を加えた。比較例1と同様の温度条件で蒸解を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA添加率%	銅価	パルプ収率%
15	21.2	53.9
17	17.6	51.9
19	13.7	50.1

これらのデータから、銅価18でのパルプ収率は52.3%、AA添加率は16.6%であった。

〈比較例4〉

比較例1と同様のチップを用い、蒸解液は比較例3と同様にして製造し、反応率68%、選択率95%で以下の組成の多硫化物蒸解液を得た。

水酸化ナトリウム	: 70 g/L (Na ₂ O換算)
Na ₂ S態硫黄	: 9.6 g/L (Na ₂ O換算)
炭酸ナトリウム	: 15 g/L (Na ₂ O換算)
チオ硫酸ナトリウム	: 1.0 g/L (Na ₂ O換算)
多硫化硫黄	: 10.0 g/L (硫黄換算)

活性アルカリ添加率を15重量%、17重量%、19重量%（対絶乾チップ；Na₂O換算）の割合で蒸解液を添加し、比較例1と同様に液比を絶乾パルプ重量に対してチップ持ち込み水分を合わせて3.0 kg/Lになるように蒸解液と水を加えた。比較例1と同様の温度条件で蒸解を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA添加率%	銅価	パルプ収率%
15	21.1	54.2
17	16.0	52.0
19	13.7	50.7

これらのデータから、銅価18でのパルプ収率は52.9%、AA添加率は16.2%であった。

〈比較例5〉

比較例2の蒸解液に1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンジナトリウム塩を絶乾チップ当り0.05重量%（アントラキノン換算）添加した蒸解液を用いた以外は比較例2と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は

、次の通りである。

AA添加率%	銅価	パルプ収率%
15	29.4	55.8
17	17.6	53.1
19	14.7	52.5

これらのデータから、銅価18でのパルプ収率は53.4%、AA添加率は15.4%であった。

《実施例1》

比較例3の蒸解液に1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンジナトリウム塩を絶乾チップ当り0.05重量%（アントラキノン換算）添加し、活性アルカリ添加率を13重量%、15重量%、17重量%（対絶乾チップ；Na₂O換算）の割合で蒸解液を添加した以外は比較例3と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA添加率%	銅価	パルプ収率%
13	23.0	55.7
15	16.7	54.0
17	13.8	52.5

これらのデータから、銅価18でのパルプ収率は54.3%、AA添加率は14.6%であった。

《実施例2》

比較例4の蒸解液に1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンジナトリウム塩を絶乾チップ当り0.05重量%（アントラキノン換算）添加し、活性アルカリ添加率を13重量%、15重量%、17重量%（対絶乾チップ；Na₂O換算）の割合で蒸解液を添加した以外は比較例4と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA添加率%	銅価	パルプ収率%
13	20.5	55.6
15	15.6	54.0
17	12.6	52.6

これらのデータから、銅価 18 でのパルプ収率は 54.9%、AA 添加率は 13.9%であった。

以上、実施例 1、2 で用いた蒸解液は、比較例 1～5 で用いた蒸解液に比較して同じ銅価のパルプで比較した場合、収率がいずれも高く、活性アルカリ添加率も低い。また、標準チップと標準蒸解条件で蒸解を行った比較例 1 と比べて、実施例 1、2 は銅価 18 のパルプで比較したとき、収率は絶乾チップに対して 3.5%以上上昇し、活性アルカリ添加率も絶乾チップに対して 2%以上減少している。なお、比較例 1 が本発明の蒸解液を規定するための標準蒸解条件の一つに位置づけられる。

以下に記載する比較例および実施例は、比較例 1～5 および実施例 1、2 で実施した蒸解と同じ蒸解条件で同じ蒸解液を用いて、別の種類の木材に適用した例である。

〈比較例 6〉

チリ産のユーカリ(学名: *Eucalyptus Species*) を用い、比較例 1 と同様の蒸解液を、その添加量を以下の活性アルカリ添加率(対絶乾チップ; Na_2O 換算)で添加した以外は比較例 1 と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA 添加率%	銅価	パルプ収率%
12	27.9	58.0
13	23.4	56.0
14	17.5	54.7
16	13.8	53.6
18	13.1	51.7
22	10.1	50.8
22	10.6	50.3

これらのデータから、銅価 18 でのパルプ収率は 54.6%、AA 添加率は 14.8%であった。

〈比較例 7〉

木材チップとして比較例 6 同様のチリユーカリチップを用い、比較例 2 と同様の蒸解液を、以下の活性アルカリ添加率(対絶乾チップ; Na_2O 換算)で添加した以外

は比較例 2 と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA 添加率%	銅価	パルプ収率%
12.5	28.9	58.3
14.5	19.3	56.2
16.5	15.0	55.3

これらのデータから、銅価 18 でのパルプ収率は 56.0%、AA 添加率は 15.2% であった。

〈比較例 8〉

比較例 6 と同様の木材チップを用い、比較例 3 と同様の蒸解液を用い、比較例 3 と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA 添加率%	銅価	パルプ収率%
12.5	23.7	58.3
14.5	14.8	57.1
16.5	13.7	55.3

これらのデータから、銅価 18 でのパルプ収率は 56.8%、AA 添加率は 14.3% であった。

〈比較例 9〉

比較例 6 と同様の木材チップを用い、比較例 4 と同様の蒸解液を用い、比較例 4 と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA 添加率%	銅価	パルプ収率%
12.5	25.3	58.5
14.5	14.9	57.0
16.5	14.7	54.7

これらのデータから、銅価 18 でのパルプ収率は 57.2%、AA 添加率は 14.0% であった。

〈比較例 10〉

比較例 6 と同様の木材チップを用い、比較例 5 と同様の蒸解液を用い、比較例 5 と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA 添加率%	銅価	パルプ収率%
12	21.0	58.9
13.2	15.1	57.9
15	13.5	56.1

これらのデータから、銅価 18 でのパルプ収率は 58.2%、AA 添加率は 12.7% であった。

《実施例 3》

比較例 6 と同様の木材チップを用い、実施例 1 と同様の蒸解液を用い、実施例 1 と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA 添加率%	銅価	パルプ収率%
12	20.9	58.7
13.2	12.8	57.5
15	12.1	57.1

これらのデータから、銅価 18 でのパルプ収率は 58.3%、AA 添加率は 12.3% であった。

《実施例 4》

比較例 6 と同様の木材チップを用い、実施例 2 と同様の蒸解液を用い、実施例 2 と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA 添加率%	銅価	パルプ収率%
12	19.3	58.9
13.2	14.9	57.4
15	12.9	55.9

これらのデータから、銅価 18 でのパルプ収率は 58.6%、AA 添加率は 12.3% であった。

以上、比較例 6 ～ 10 および実施例 3、4 で示したチリ産のユーカリチップの例から、比較例 1 ～ 5 および実施例 1、2 の標準条件で規定した本発明に従う蒸解液を別種類の木材チップに適用しても効果が確認された。同じ銅価のパルプで比較す

ると、比較例 6～10 で用いた蒸解液よりも実施例 3、4 で用いた蒸解液の方がパルプ収率が高く、活性アルカリ添加率が低くなっている。

〈比較例 11〉

インドネシア産アカシア（学名：Acacia mangium）を用い、比較例 1 と同様の蒸解液を、その添加量を以下の活性アルカリ添加率（対絶乾チップ；Na₂O 換算）で添加した以外は比較例 1 と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA 添加率%	銅価	パルプ収率%
16	29.1	54.8
18	24.6	52.2
20	23.0	50.0
22	18.1	49.4

これらのデータから、銅価 18 でのパルプ収率は 49.1%、AA 添加率は 22.0% であった。

〈比較例 12〉

比較例 11 と同様の木材チップを用い、比較例 2 と同様の蒸解液を用い、比較例 2 と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA 添加率%	銅価	パルプ収率%
19.5	22.0	53.3
21.5	16.9	50.6
23	16.3	51.9

これらのデータから、銅価 18 でのパルプ収率は 51.8%、AA 添加率は 21.5% であった。

〈比較例 13〉

比較例 11 と同様の木材チップと比較例 3 と同様の蒸解液を用い、比較例 3 と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA 添加率%	銅価	パルプ収率%
19.5	18.5	53.6
21.5	14.9	52.3

23 15.0 51.0

これらのデータから、銅価18でのパルプ収率は53.4%、AA添加率は19.5%であった。

〈比較例14〉

比較例11と同様の木材チップと比較例4と同様の蒸解液を用い、比較例4と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA添加率%	銅価	パルプ収率%
19.5	17.5	53.9
21.5	14.7	52.3
23	14.1	51.7

これらのデータから、銅価18でのパルプ収率は54.1%、AA添加率は19.0%であった。

〈比較例15〉

比較例11と同様の木材チップと比較例5と同様の蒸解液を用い、比較例5と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA添加率%	銅価	パルプ収率%
17.5	21.3	54.5
19.3	15.5	54.4
21.5	14.7	52.1

これらのデータから、銅価18でのパルプ収率は53.9%、AA添加率は18.7%であった。

〈実施例5〉

比較例11と同様の木材チップと実施例1と同様の蒸解液を用い、実施例1と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA添加率%	銅価	パルプ収率%
17.5	18.1	55.4
19.3	14.9	54.1
21.5	13.5	52.6

これらのデータから、銅価18でのパルプ収率は55.5%、AA添加率は

17.4%であった。

《実施例6》

比較例11と同様の木材チップと実施例2と同様の蒸解液を用い、実施例2と同様の実験を行った。蒸解後の銅価とパルプ収率は、次の通りである。

AA添加率%	銅価	パルプ収率%
17.5	18.2	55.0
19.3	15.7	54.2
21.5	13.1	53.8

これらのデータから、銅価18でのパルプ収率は55.0%、AA添加率は17.6%であった。

以上、比較例11～15および実施例5、6で示したインドネシア産アカシアチップの例から、比較例1～5および実施例1、2の標準条件で規定した本発明に従う蒸解液を別種類の木材チップに適用しても効果が確認された。同じ銅価のパルプで比較すると、比較例11～15で用いた蒸解液よりも実施例5、6で用いた蒸解液の方がパルプ収率が高く、活性アルカリ添加率が低くなっている。

産業上の利用の可能性

本発明のパルプ蒸解液を用いることにより、また本パルプ蒸解液を用いるパルプ製造法により、パルプ収率を一層向上させ、銅価とパルプ収率の関係を更に改善することができる。すなわち、本発明によれば、同一活性アルカリ添加率における銅価を減少させ、かつ同一銅価におけるパルプ収率を向上させるのに優れており、併せて薬液使用量の削減効果、回収ボイラーの負荷低減効果が達成される。しかも、パルプ工場内の薬液回収バランスを崩すことなく、これらの効果を達成することができる。

請求の範囲

1. カッパー価が10～45のバルブを生産する蒸解法のうち、絶乾チップに対する液比が1.5～5.0 L/kgであり、最高温度が140～180℃であり、チップが最高温度に達するまでの時間が5分以上である蒸解法に適用される蒸解液であって、以下の標準蒸解液および液比：3.0 L/kg（絶乾チップ当り）で所定の条件下で蒸解したとき、バルブのカッパー価18の時のバルブ収率が50～51%となるバルブが得られる木材チップ（学名：Fagus Crenata Blumeから選ばれるチップ）を標準チップとして、この標準チップを用い、同一液比で同一昇温プロファイルにおいて昇温して、カッパー価が18のバルブを得るとき、バルブ収率を3.5%以上上昇させ、対チップ活性アルカリ添加率を2%以上低下させる蒸解液であることを特徴とするバルブ蒸解液。

標準蒸解液組成：NaOH 70 g/L (Na₂O換算)

Na₂S 30 g/L (Na₂O換算)

Na₂CO₃ 15 g/L (Na₂O換算)

2. 前記蒸解液が多硫化物イオンを含む請求の範囲1に記載のバルブ蒸解液。
3. 前記多硫化物イオンを構成する多硫化硫黄濃度が6 g/L以上である請求の範囲2に記載のバルブ蒸解液。
4. 前記多硫化物イオンが電解法により製造される多硫化物イオンである請求の範囲2または3に記載のバルブ蒸解液。
5. 前記バルブ蒸解液がキノン化合物を含む請求の範囲1～4のいずれか1項に記載のバルブ蒸解液。
6. 前記バルブ蒸解液がキノン化合物を絶乾チップ当り0.01～1.5重量%含有する請求の範囲1～5のいずれか1項に記載のバルブ蒸解液。
7. 少なくとも多硫化物イオンを含有する白液又は緑液のうち、多硫化物イオンを構成する多硫化硫黄濃度が6 g/L以上で、絶乾チップ当り0.01～1.5重量%のキノン化合物を含有することを特徴とするバルブ蒸解液。
8. 前記バルブ蒸解液中の多硫化物イオンが電解酸化によって製造される多硫化物イ

オンである請求の範囲 7 に記載のパルプ蒸解液。

9. 請求の範囲 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のパルプ蒸解液を用いることを特徴とするパルプ製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D21C3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D21C3/00-3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 57-29690, A (Sanyo Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 17 February, 1982 (17.02.82), Claims (Family: none)	1-9
A	JP, 8-218290, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), Claims (Family: none)	1-9
A	JP, 11-100783, A (Oji Paper Co., Ltd.), 13 April, 1999 (13.04.99), Claims (Family: none)	1-9
A	WO, 97/41295, A (ASAHI GLASS COMPANY Ltd.), 06 November, 1997 (06.11.97), Full text & AU, 2407897, A & EP, 835341, A & CN, 1189864, A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 September, 2000 (01.09.00)

Date of mailing of the international search report
12 September, 2000 (12.09.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/03834

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D21C3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D21C3/00-3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 57-29690, A (山陽国策パルプ株式会社), 17. 2月. 1982 (17. 02. 82) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP, 8-218290, A (三菱製紙株式会社), 27. 8月. 1996 (27. 08. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 09. 00

国際調査報告の発送日

12.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

印

4S 9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-100783, A (王子製紙株式会社), 13. 4 月. 1999 (13. 04. 99) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	WO, 97/41295, A (ASAHI GLASS COMP ANY Ltd.), 6. 11月. 1997 (06. 11. 97) 全文参照 &AU, 2407897, A &EP, 835341, A &CN, 1189864, A	1-9

wo200077294/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN
ACCESSION NUMBER: 2001-041387 [05] WPINDEX
DOC. NO. CPI: C2001-012064
TITLE: Pulp digestion liquor - improves pulp yield and reduces
kappa value for the same amount of alkali addition
compared with prior art..
DERWENT CLASS: F09
INVENTOR(S): ANDOH, T; NAKAO, M; SUMINO, T; TANAKA, J; WATANABE, K
PATENT ASSIGNEE(S): (ASAG) ASAHI GLASS CO LTD; (KAWS) KAWASAKI KASEI CHEM
LTD; (SAOK) NIPPON PAPER IND CO LTD
COUNTRY COUNT: 93
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
WO 2000077294	A1	20001221	(200105)*	JA	27	D21C003-00	<--
RW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW							
W: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW							
AU 2000051097	A	20010102	(200121)			D21C003-00	
JP 2001503731	X	20030114	(200316)			D21C003-00	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
WO 2000077294	A1	WO 2000-JP3834	20000613
AU 2000051097	A	AU 2000-51097	20000613
JP 2001503731	X	WO 2000-JP3834	20000613
		JP 2001-503731	20000613

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
AU 2000051097	A Based on	WO 2000077294
JP 2001503731	X Based on	WO 2000077294

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1999-169002 19990615
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: D21C003-00